

論文の要旨

題目：マイクロ波加熱を利用した金属酸化物粒子の合成とその性状制御法の開発

(Development of Synthesis and Morphology Control Method of Metallic Oxide Particles Using Microwave Heating)

氏名 瀬川 智臣

本論文では、硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液から混合酸化物粉末を製造するマイクロ波加熱脱硝工程において、マイクロ波加熱法の最適化および製品粉体の品質向上に資するため、生成する粒子の性状制御法の開発を目的とし、模擬物質として金属硝酸塩水溶液を用い、マイクロ波加熱による金属酸化物の生成メカニズムの解明、マイクロ波アクセプタとしてカーボンおよび金属酸化物粒子を添加したマイクロ波加熱法の開発、マイクロ波加熱と外部加熱を併用したハイブリッド加熱法の開発およびマイクロ波照射下の金属硝酸塩水溶液の脱硝反応を *in-situ* で測定可能とするシングルモード型マイクロ波熱重量分析装置の開発を行った。さらに、各検討項目において、数値シミュレーションによる解析を実施し、これに基づいて実験結果の検討を行った。本論文は6章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第1章では、我が国における原子力政策における現状を踏まえ、現行のマイクロ波加熱脱硝法の課題を示した。エネルギー資源に乏しい日本では、エネルギーの安定供給を目的として、核燃料サイクル技術に関する研究開発を進めている。核燃料サイクルを実現することにより、原子力エネルギーを準国産エネルギーとして長期間にわたり利用することが可能となる。核燃料サイクルにおける再処理工程において、使用済燃料から得られた硝酸ウラニル・硝酸プルトニウム混合溶液をマイクロ波加熱直接脱硝法により酸化ウラン・酸化プルトニウム混合酸化物粉末に転換している。マイクロ波加熱法は、生成する混合酸化物粉末の流動性が低いことや投入するエネルギーが非常に大きいことが課題となっている。そのため、マイクロ波加熱法の最適化および粉末品質向上のための粒子性状制御法の開発を目的とした研究を行った。

第2章では、マイクロ波加熱法の最適化を図ることを目的とし、マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液から金属酸化物の生成メカニズムを解明するため、硝酸銅水溶液および硝酸ニッケル水溶液を用いて、マイクロ波加熱における脱硝反応過程、中間生成物および最終生成物のマイクロ波吸収性について評価を行った。硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱脱硝においては、外部加熱と同様の脱硝反応過程で酸化銅粉末を生成することが可能である一方、硝酸ニッケル水溶液のマイクロ波加熱では、マイクロ波吸収性の低い中間生成物である硝酸ニッケル水酸化物が生成するため、270℃以上に加熱することができず、酸化ニッケルが生成しないことがわかった。酸化銅粉末および酸化ニッケル粉末は、マイクロ波吸収性が非常に高い一方、中間生成物である硝酸銅水酸化物および硝酸ニッケル水酸化物は低いマイクロ波吸収性を示すことを確認した。これにより、金属硝酸塩水溶液の加熱脱硝反応の最終生成物である金属酸化物は非常に高いマイクロ波吸収性を有していることから、金属硝酸塩水溶液から中間生成物への転換の完了と中間生成物から酸化物への有意な転換の開始との温度差が比較的小さい場合は、マイクロ波加熱により金属硝酸塩水溶液から金属酸化物を生成することが可能となることを明らかにした。また、数値シミュレーションによる温度分布解析により、リアクタ内において中心底部が最も高温となる半径方向への不均一な温度分布が形成されることがわかった。リアクタの中心部から酸化銅が生成し同心円状に脱硝反応が進行する実験結果と定性的に一致する傾向にあり、マイクロ波加熱脱硝反応のメカニズム解明に対する数値シミュレーションの有効性およびマイクロ波加熱法の最適化のためには、リアクタ内の温度分布の均一性の向上が必要であることを明らかにした。

第3章では、マイクロ波加熱法の最適化のため、高いマイクロ波吸収性を有するマイクロ波アクセプタを添加する手法およびリアクタ周囲に断熱材を設置することによる効果について検討を行った。硝酸銅水溶液のマイクロ波加熱において、マイクロ波アクセプタとしてカーボンを添加することにより、昇温速度の増加による反応時間の短縮が可能となり、また、カーボンの還元効果により、最適な量のカーボンを添加することで生成する酸化銅の酸素割合を調整することが可能であることを明らかにした。また、マイクロ波加熱による脱硝が困難な硝酸ニッケル水溶液に対しマイクロ波アクセプタ

として酸化ニッケル粉末を添加することにより、温度は単調に増加し 300 °C 以上で顕著に昇温速度が増加し、コンタミネーションを伴うことなく、マイクロ波加熱により酸化ニッケルへの脱硝反応を連続的に完了させることが可能となることを確認した。さらに、リアクタ内の温度分布を均一化するため、リアクタ周囲に断熱材を設置することにより、リアクタ内の温度分布の均一性が向上するとともに、周縁部の温度と昇温速度が増加し、酸化ニッケルへの脱硝率が改善することを明らかにした。また、数値シミュレーションによる温度分布解析の結果、断熱材の設置によりキャビティ内の電界強度分布が顕著に変化し、マイクロ波がリアクタ内を効果的に加熱できる領域が拡大し、温度分布を均一化することが可能であることが示された。また、温度分布解析から算出された脱硝率は、実験結果と定性的に一致し、マイクロ波加熱法による酸化ニッケルへの脱硝反応の進行を数値シミュレーションにより評価可能であることを確認した。マイクロ波アクセプタの添加および断熱材を使用する本手法により、マイクロ波加熱脱硝法の最適化が期待できる。

第 4 章では、製品粉体の品質向上に資するため、粒子性状制御法の開発のため、マイクロ波加熱、赤外線加熱法、電気ヒータ加熱、マイクロ波加熱と電気ヒータ加熱を組み合わせたハイブリッド加熱法の各加熱法について、加熱速度をパラメータとし、硝酸銅水溶液から生成した酸化銅の粉末特性の評価を行った。生成した酸化銅粉末の質量中位径は、いずれの加熱法においても加熱速度が増加するに従い、減少することがわかった。また、マイクロ波加熱法により生成した酸化銅粉末の質量中位径は顕著に減少する一方、ハイブリッド加熱法では、マイクロ波照射による粒径低減効果が顕著に弱まることが明らかとなった。平均結晶子径は、加熱法には依存せず、単一の相関線で表されることがわかった。粒子の形状および表面状態は、マイクロ波加熱で生成した酸化銅粒子は不規則で無秩序な形状と表面状態を有しており、粒度分布がブロードであった。一方、ハイブリッド加熱法は、最も球形で滑らかな表面とシャープな粒度分布を有する酸化銅粒子が生成することを確認した。また、ハイブリッド加熱法はマイクロ波加熱法に比べて、同じ加熱速度を達成するために必要な電気出力を低減できることを確認した。

数値シミュレーションによる温度分布解析の結果により、ハイブリッド加熱法は、マイクロ波加熱法に比べて同じ加熱速度を得るために必要な電気出力が低減され、より低いマイクロ波出力でリアクタ全体を均一に加熱できることが示された。マイクロ波加熱法における半径方向の不均一な温度分布および生成した酸化銅粒子による強いホットスポットの形成は、生成粉末のブロードな粒度分布と非球形で不規則な形状をもたらす一方、ハイブリッド加熱法は均一な温度分布となり、強いホットスポットは低減するため、均一な粒子の生成と成長を引き起こし、シャープな粒度分布となると考えられる。

第 5 章では、マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液の脱硝反応メカニズムを解明するための手法として、マイクロ波照射下の試料の温度、質量およびマイクロ波エネルギー吸収量の変化を *in-situ* で測定可能なシングルモード型のマイクロ波熱重量分析装置を新たに開発した。マイクロ波熱重量分析装置により、酸化銅ペレットの正確な温度変化およびマイクロ波吸収効率を計測可能であり、また、3 次元数値シミュレーションにより解析された酸化銅ペレットの温度分布および酸化銅ペレットが吸収したマイクロ波効率は定性的に一致し、本装置の健全性を確認した。マイクロ波熱重量分析装置により計測された硝酸銅水酸化銅および酸化銅が生成する温度範囲は、熱重量・示差熱測定により得られた各生成物が生成する温度範囲に比べて、温度範囲の差が拡大していることが示唆された。本装置により、マイクロ波加熱による金属硝酸塩水溶液から金属酸化物の生成メカニズムの解明および必要な電力量の評価が可能となり、マイクロ波加熱の最適化および製品粉体の品質向上に資すると考えられる。

第 6 章では、本論文で得られた成果について総括した。